

QFL04040 Físico-Química para Geologia

Profa. Denise F. S. Petri – Instituto de Química

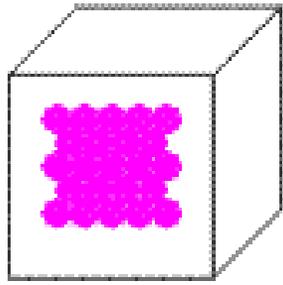
Aula 1

Gases e a Lei Zero da Termodinâmica

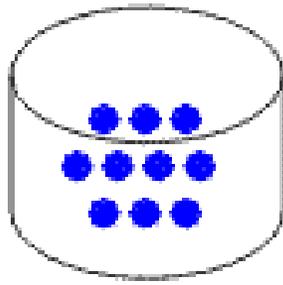
Termodinâmica = “movimento do calor”

Estuda as propriedades macroscópicas (p, V, T, n etc) dos sistemas e suas relações, mediante uma descrição que considera as diferentes formas de manifestação e interconversão de energia.

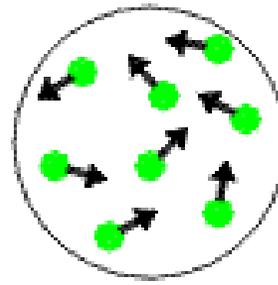
Estados Físicos



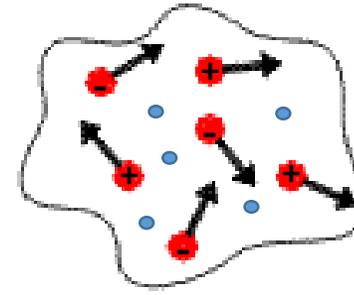
Sólido



Líquido



Gás



**Plasma
(Gás ionizado)**

- Qual estado físico preferimos começar nossos estudos?

Porquê?

Modelo do gás ideal

- Preenche todos os espaços, tomando a forma do recipiente.
- Moléculas, átomos em contínuo movimento randômico (Browniano).
- Aumento da temperatura leva ao aumento da velocidade das partículas do gás.
- As partículas são pontuais, muito separadas e fáceis de comprimir.
- Apenas interagem com outras partículas e com as paredes do recipiente durante os choques.
- Não existem forças intermoleculares.
- Pode-se determinar o estado de um gás através da medida de sua pressão, volume, temperatura e quantidade de substância (número de mols).

Equação de estado: gás diluído

$$P = f(T, V, n)$$

$$PV = nRT$$

$$P\bar{V} = RT$$

volume molar $\bar{V} = \frac{V}{n}$

- \bar{V} é uma propriedade intensiva, enquanto V é uma propriedade extensiva
- Quando esta equação de estado pode ser usada? Quando o gás (qualquer um) for suficientemente diluído.

Esta expressão não considera características específicas de cada gás (tamanho, forma, interações, etc.).

Temperatura

Definição pela equação dos gases ideais

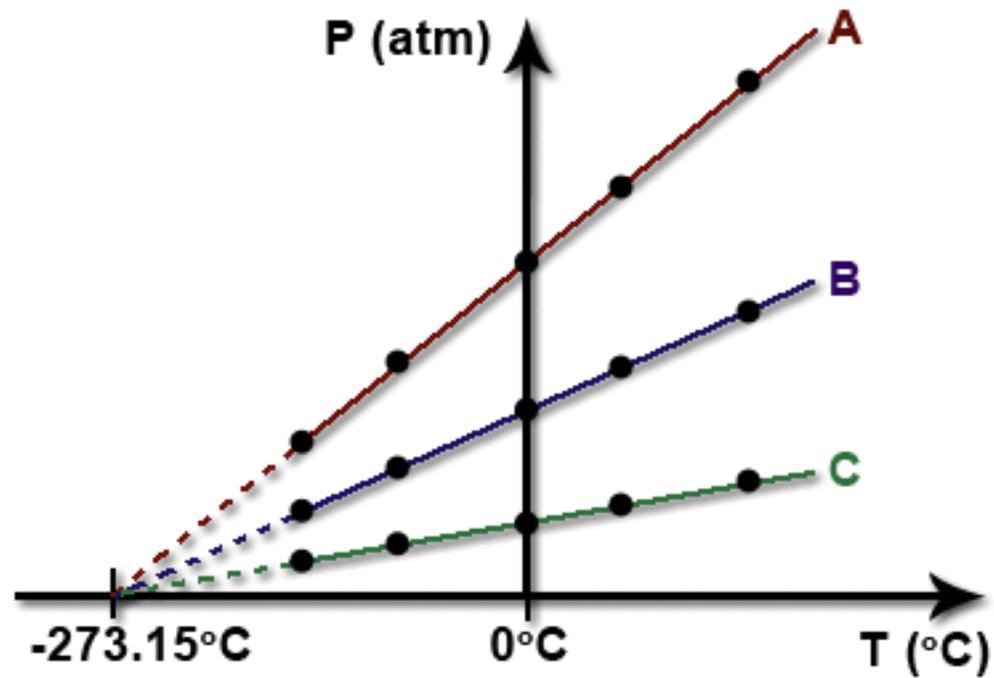
- Quando $P \rightarrow 0$ todos os gases se comportam como ideais.
- P e V sempre são positivos, logo T não pode ser menor que 0.
- Usando a equação de estado dos gases ideais, quando $P \rightarrow 0$, temos um limite inferior “padrão” para a escala de temperatura chamada de Kelvin:

$$P\bar{V} = RT$$
$$T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P\bar{V}}{R}$$

- Existe limite superior para T ? Como determinar a graduação da escala Kelvin? Usa-se a temperatura do ponto triplo da água (273,16 K).
- $0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273,15$

Temperatura

Definição pela equação dos gases ideais



- Todos os gases extrapolam para $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0 K)

Temperatura

Definição em termos de energia cinética

É uma medida da quantidade de energia cinética contida nas partículas de um sistema

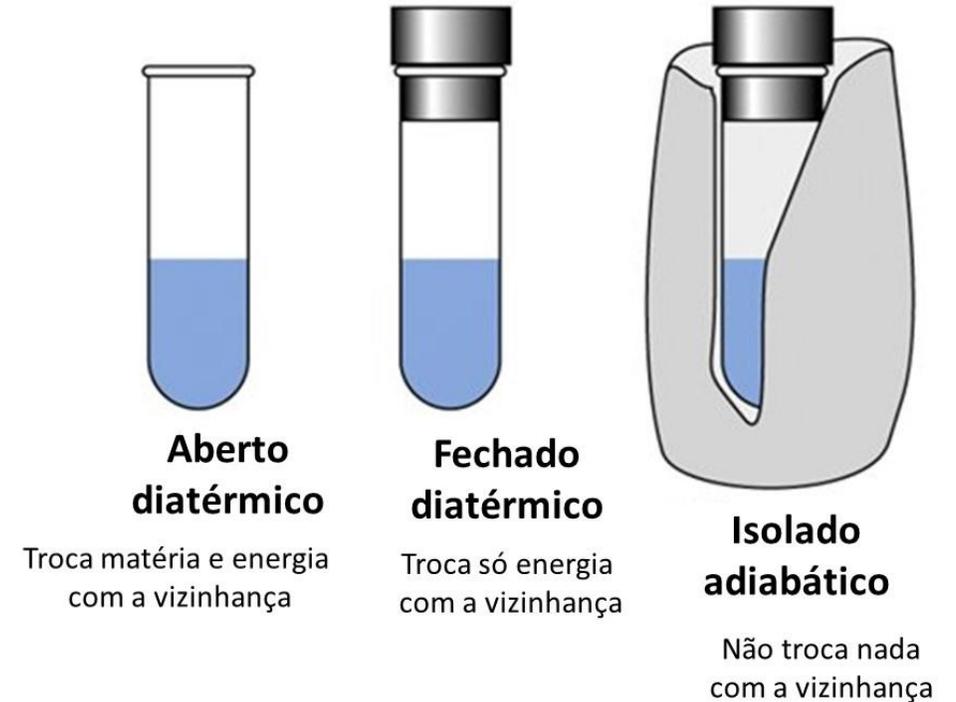
Temperatura não é uma forma de energia, mas é um parâmetro para comparar as energias cinéticas de sistemas diferentes

Temperatura: fluxo de calor

Tipos de Fronteiras

- **Fronteira diatérmica:** permite passagem de calor
- **Fronteira adiabática:** não permite passagem de calor

Tipos de sistemas

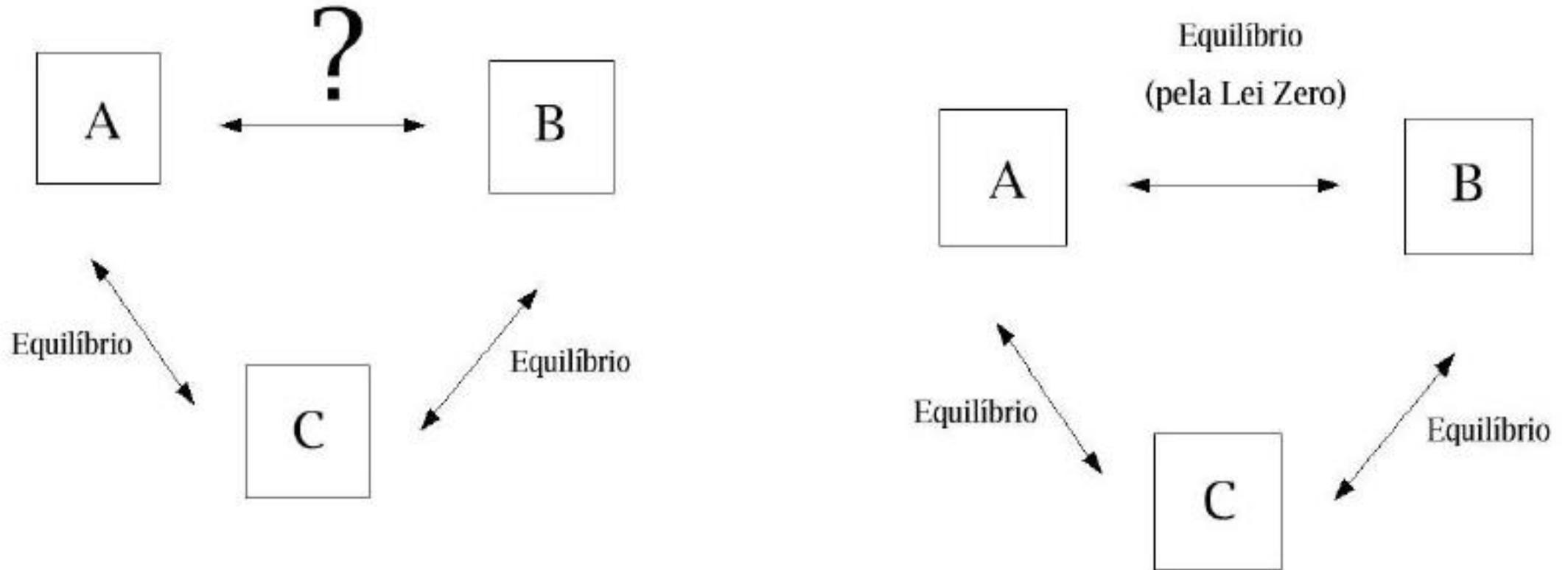


Temperatura: propriedade que indica o fluxo de energia (calor)

Equilíbrio térmico: os estados termodinâmicos iniciais de dois sistemas em contato através de uma fronteira diatérmica tendem a apresentar a mesma temperatura.

Lei Zero da Termodinâmica

Termômetro



“Se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro, esses sistemas também estão em equilíbrio térmico entre si”

Equações de estado do gás ideal

$$PV = nRT$$

Apenas duas das três variáveis de estado (p , V e T) são independentes

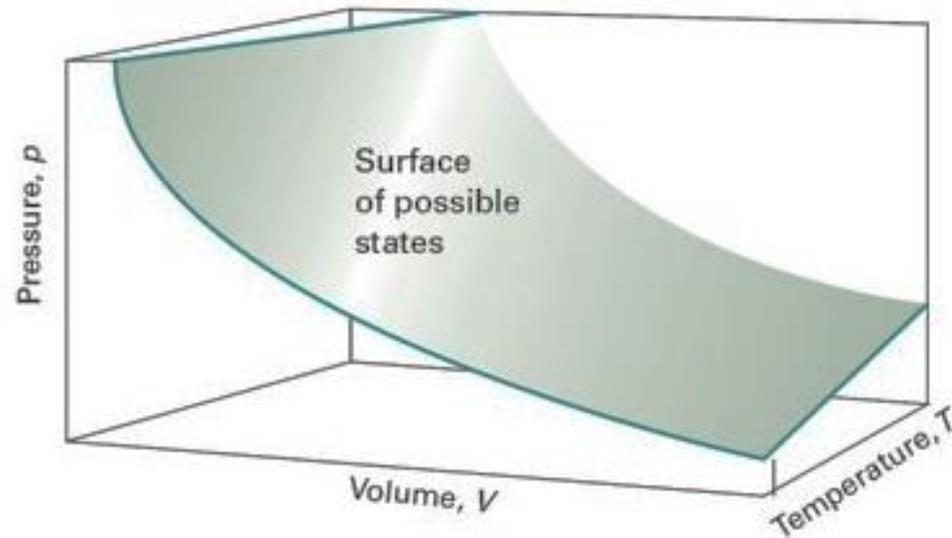


Figure 1A.6 A region of the p,V,T surface of a fixed amount of perfect gas. The points forming the surface represent the only states of the gas that can exist.

Por exemplo, temos que conhecer p e V para calcular $T \rightarrow$ existe uma função F tal que $\underbrace{F(p, V)} = T$, n constante
Eq. de estado

Lei de Boyle: Pressão vs. Volume

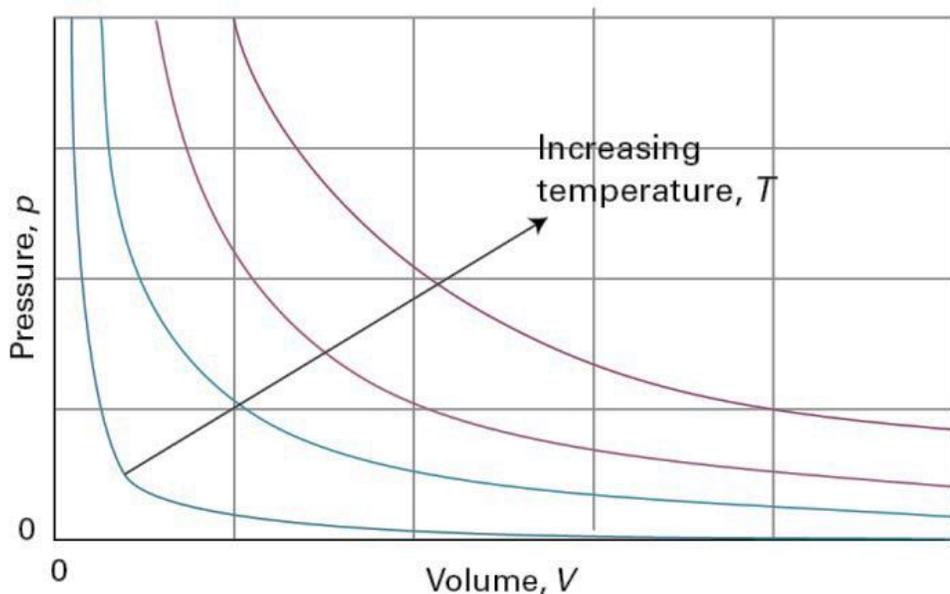


Figure 1A.2 The pressure–volume dependence of a fixed amount of perfect gas at different temperatures. Each curve is a hyperbola ($pV = \text{constant}$) and is called an isotherm.

$$p \times V = F(T) \text{ a } n \text{ constante isothermas}$$

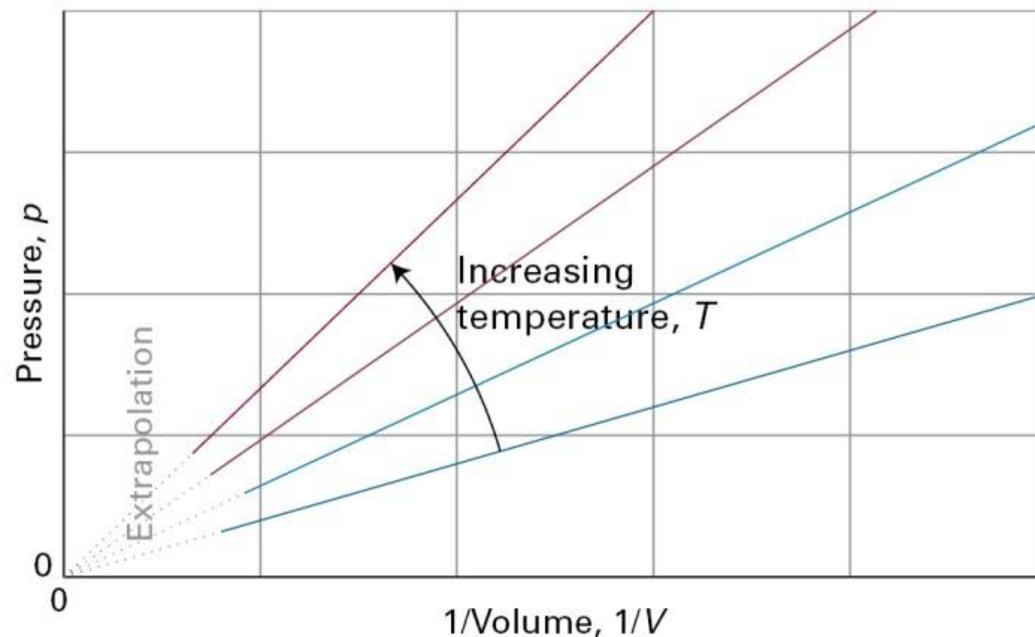


Figure 1A.3 Straight lines are obtained when the pressure is plotted against $1/V$ at constant temperature.

$$P \propto 1/V \quad V \propto 1/P$$

Lei de Charles (Gay-Lussac)

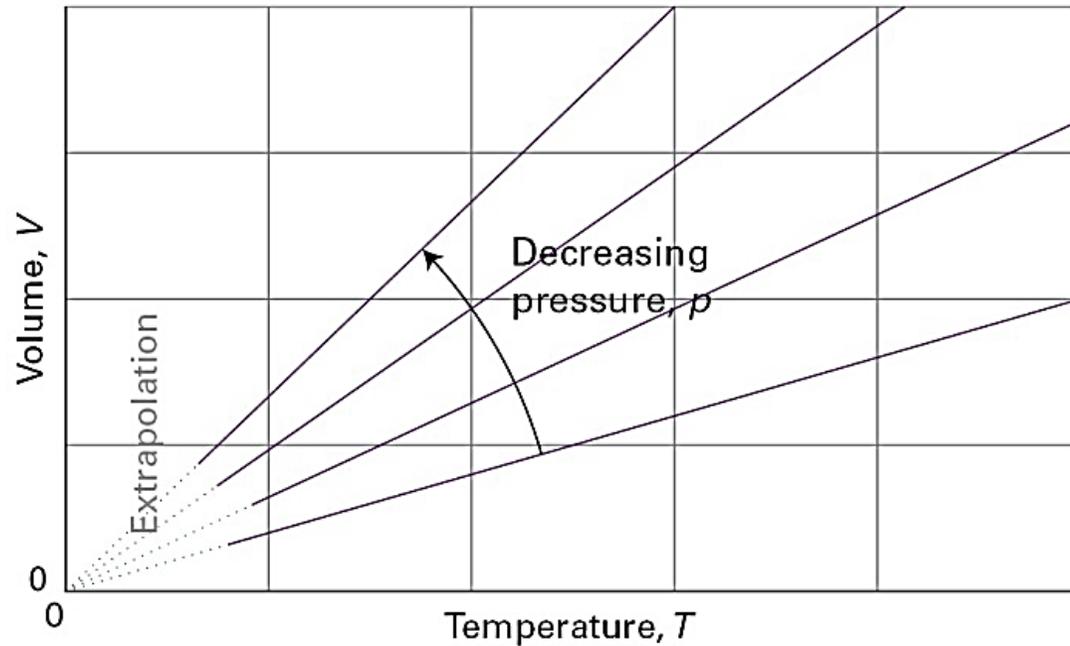
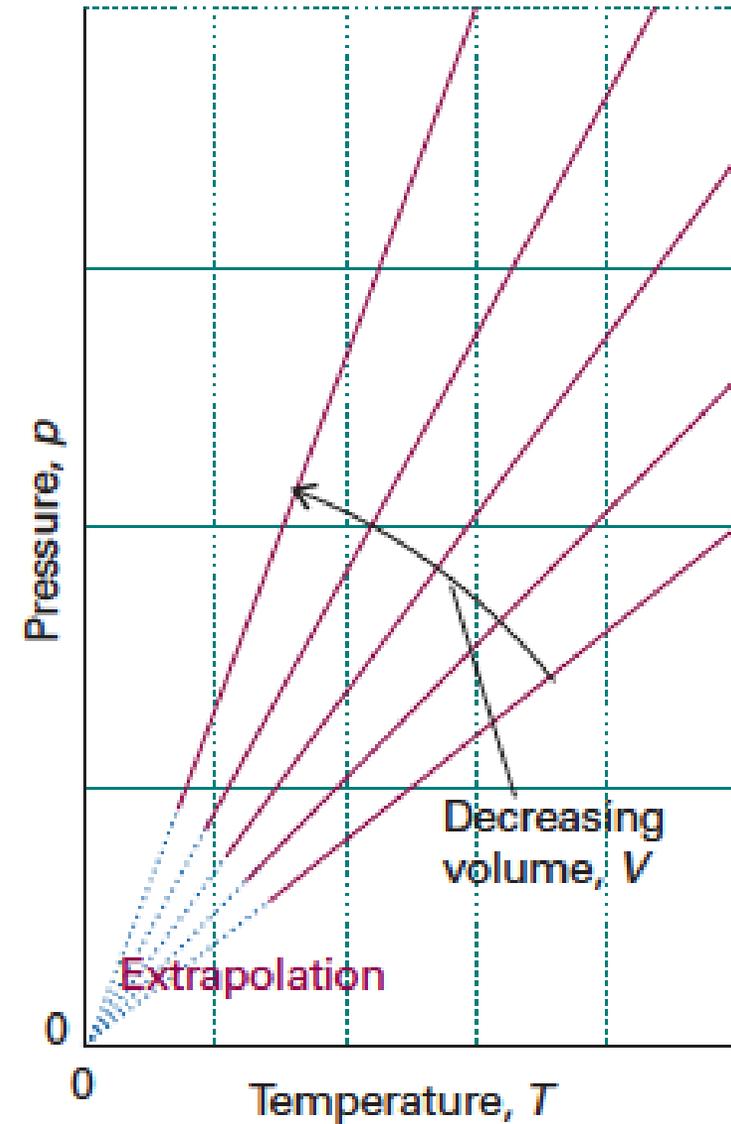


Figure 1A.4 The variation of the volume of a fixed amount of gas with the temperature at constant pressure. Note that in each case the isobars extrapolate to zero volume at $T=0$, or $\theta=-273^\circ\text{C}$.

$$\frac{V}{T} = F(p) \text{ a } n \text{ constante}$$

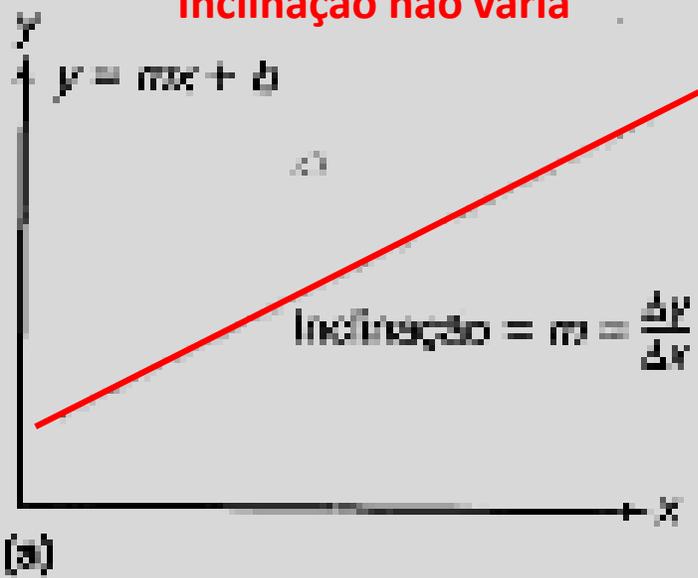
isobáricas



$$\frac{p}{T} = F(V) \text{ a } n \text{ constante}$$

isocóricas

Inclinação não varia



Inclinação varia ponto a ponto



Derivadas parciais e Leis dos Gases

$$F(x, y, z, \dots) \longrightarrow dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y, z, \dots}} dx + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x, z, \dots}} dy + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x, y, \dots}} dz$$

Derivadas parciais

Como varia p em relação a T , se V e n são constantes? $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, n}$

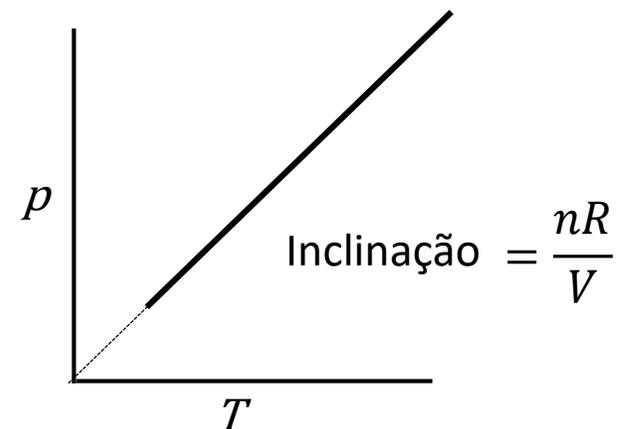
➤ Primeiro passo, isolar a p na eq. dos gases: $p = \frac{nRT}{V}$

➤ Segundo passo, tomar a derivada dos dois lados em relação a T e tratar todo resto como constante:

Lado esquerdo: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, n}$ Lado direito: $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V}\right) = \frac{nR}{V} \frac{\partial}{\partial T} T = 1$

➤ Por fim, combinando os dois lados:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, n} = \frac{nR}{V}$$



Equações de estado do gás ideal

$$PV = nRT$$

Apenas duas das três variáveis de estado (p , V e T) são independentes

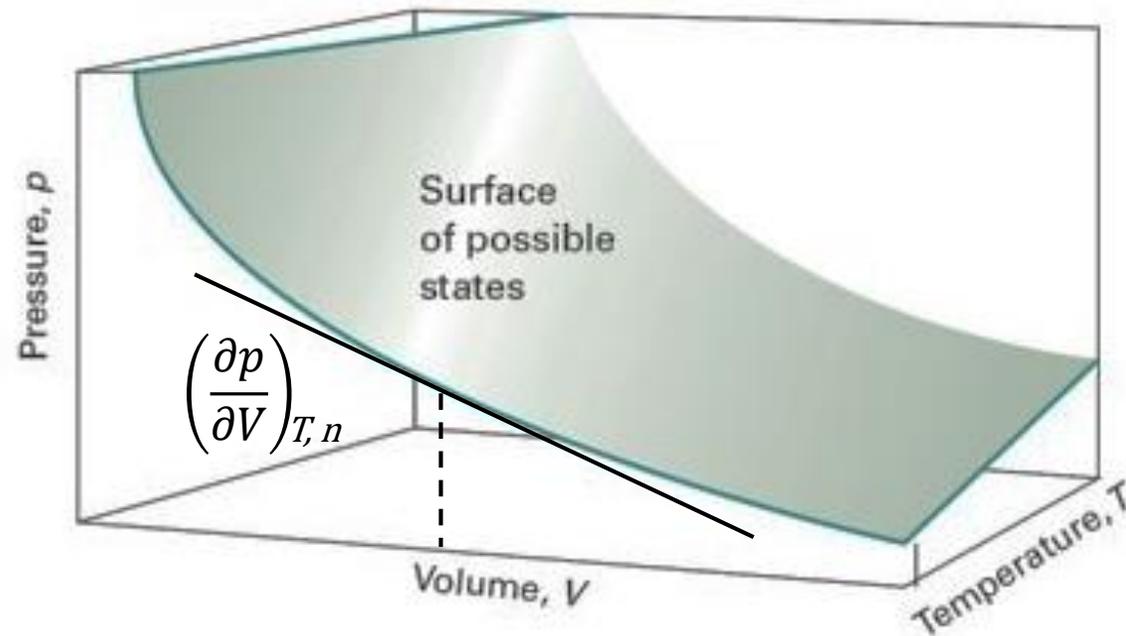
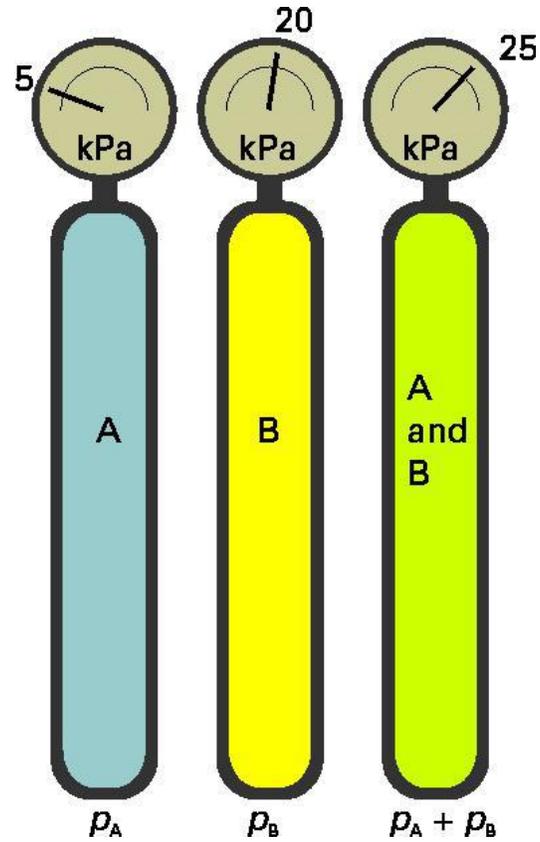


Figure 1A.6 A region of the p,V,T surface of a fixed amount of perfect gas. The points forming the surface represent the only states of the gas that can exist.

Lei de Dalton: mistura de gases

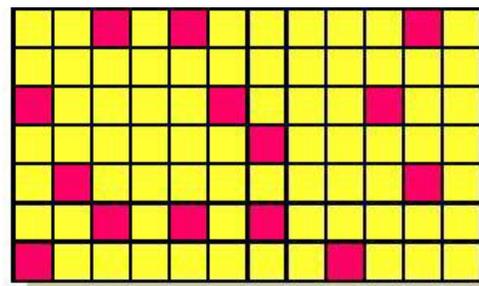
Pressão parcial



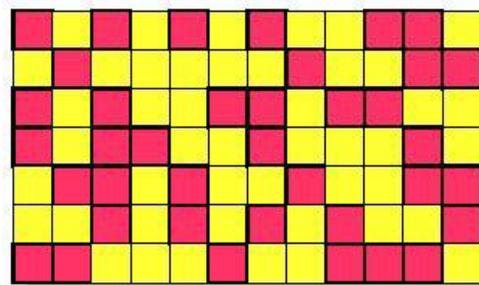
$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i$$

Lei de Dalton: mistura de gases

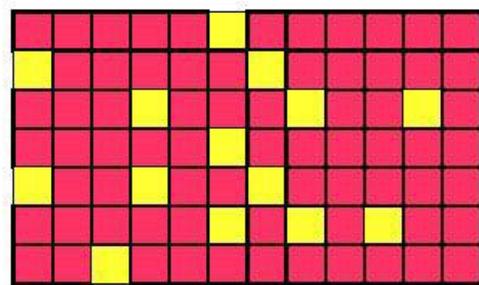
■ A ■ B



$x_A = 0.167$
 $x_B = 0.833$



$x_A = 0.452$
 $x_B = 0.548$



$x_A = 0.833$
 $x_B = 0.167$

$$p_A = x_A P$$

$$p_B = x_B P$$

$$p_A + p_B = (x_A + x_B) P = P$$

Fração molar

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n}$$

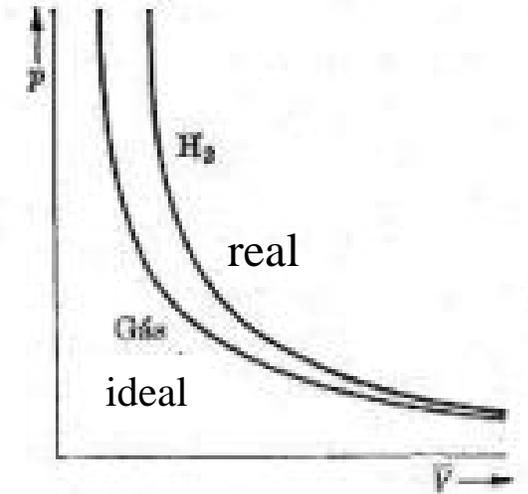
Gases ideais $\frac{p\bar{V}}{RT} = 1$

Gases reais $Z \equiv \frac{p\bar{V}}{RT}$

Z = fator de compressibilidade

Se $Z = 1$, comportamento ideal

Se $Z \neq 1$, comportamento real



Equação de estado para gases reais – Equação virial (do latim *viris* = “força”)

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots$$

Obs.: pode ser expressa em termos de p ou \bar{V}

$B, C, D \dots$ = coeficientes viriais, dependem da natureza do gás e da temperatura

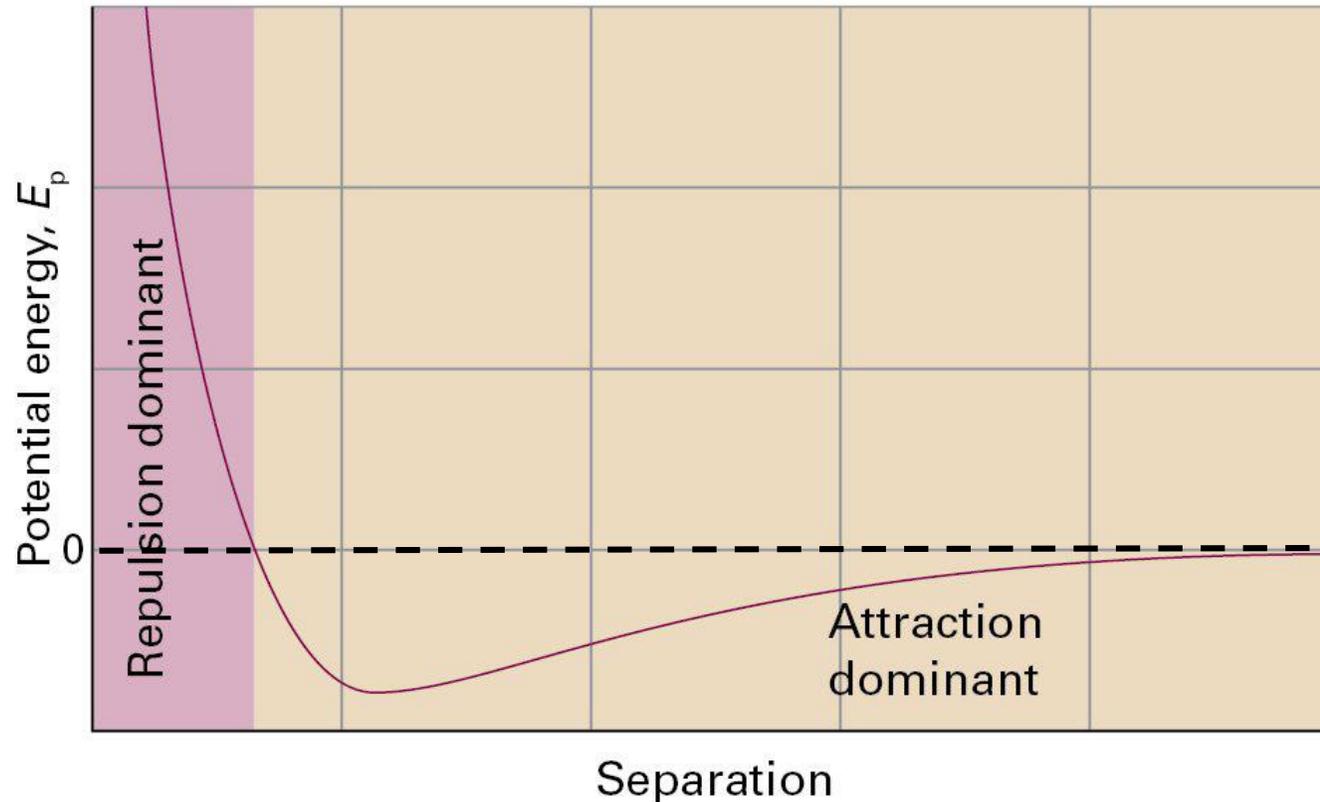
$A = 1$

$B = 2^{\circ}$ coeficiente virial

$C = 3^{\circ}$ coeficiente virial

Em que condições os gases não se comportam como gases ideais?

- 1) Quando há interações atrativas ou repulsivas entre as moléculas**
- 2) O volume ocupado pelas moléculas de gás não é desprezível em relação ao volume do recipiente**



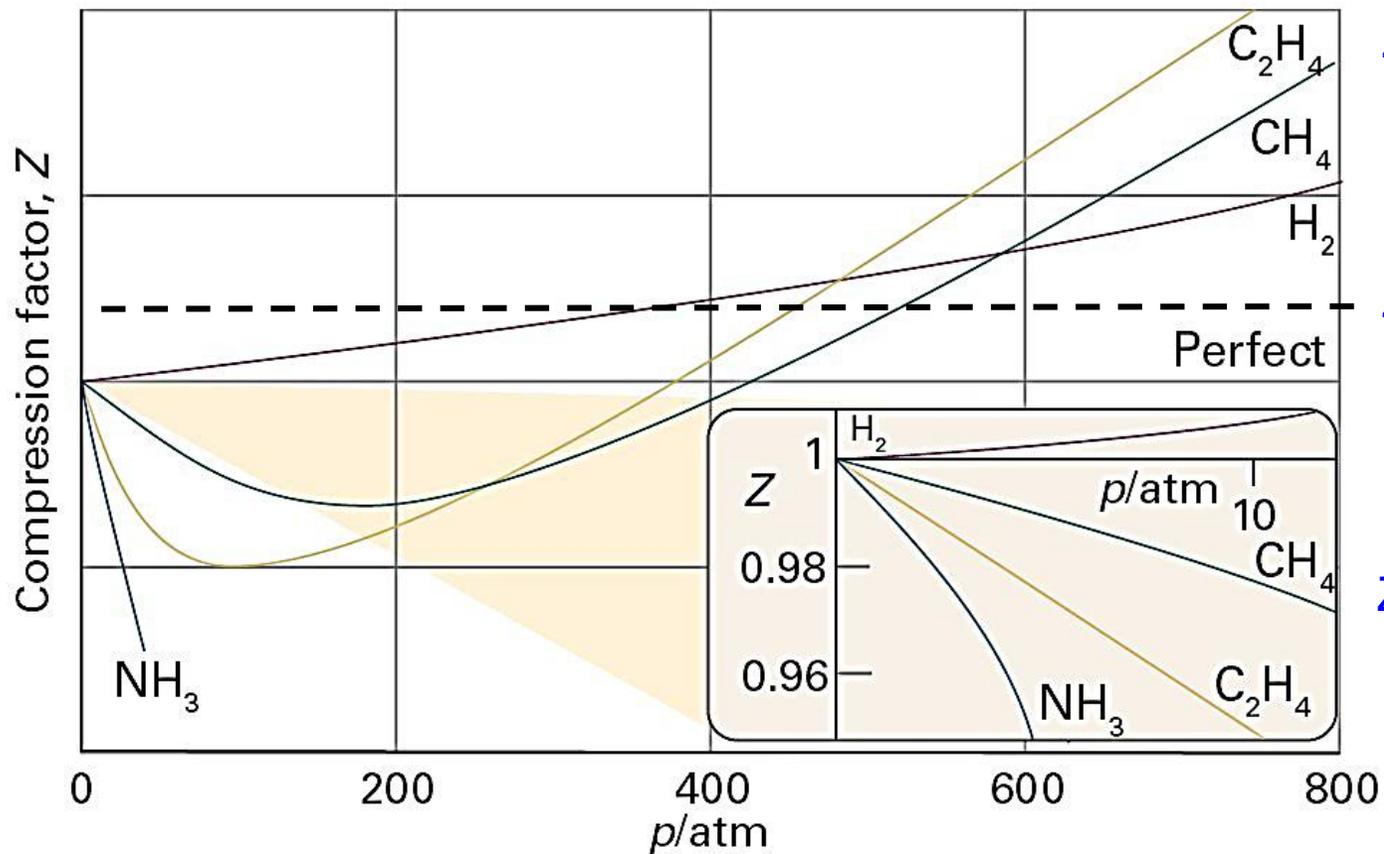
- Forças repulsivas (potencial positivo) → expansão
- Forças atrativas (potencial negativo) → compressão

Gás real Fator de compressibilidade

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}^\circ}$$

Se P aumentar muito, o gás real vai acabar ocupando um *volume maior do que o previsto pela lei dos gases ideais*, já que também temos que levar em consideração o volume extra das moléculas de gás em si. $Z > 1$

Isotermas a 273,15 K

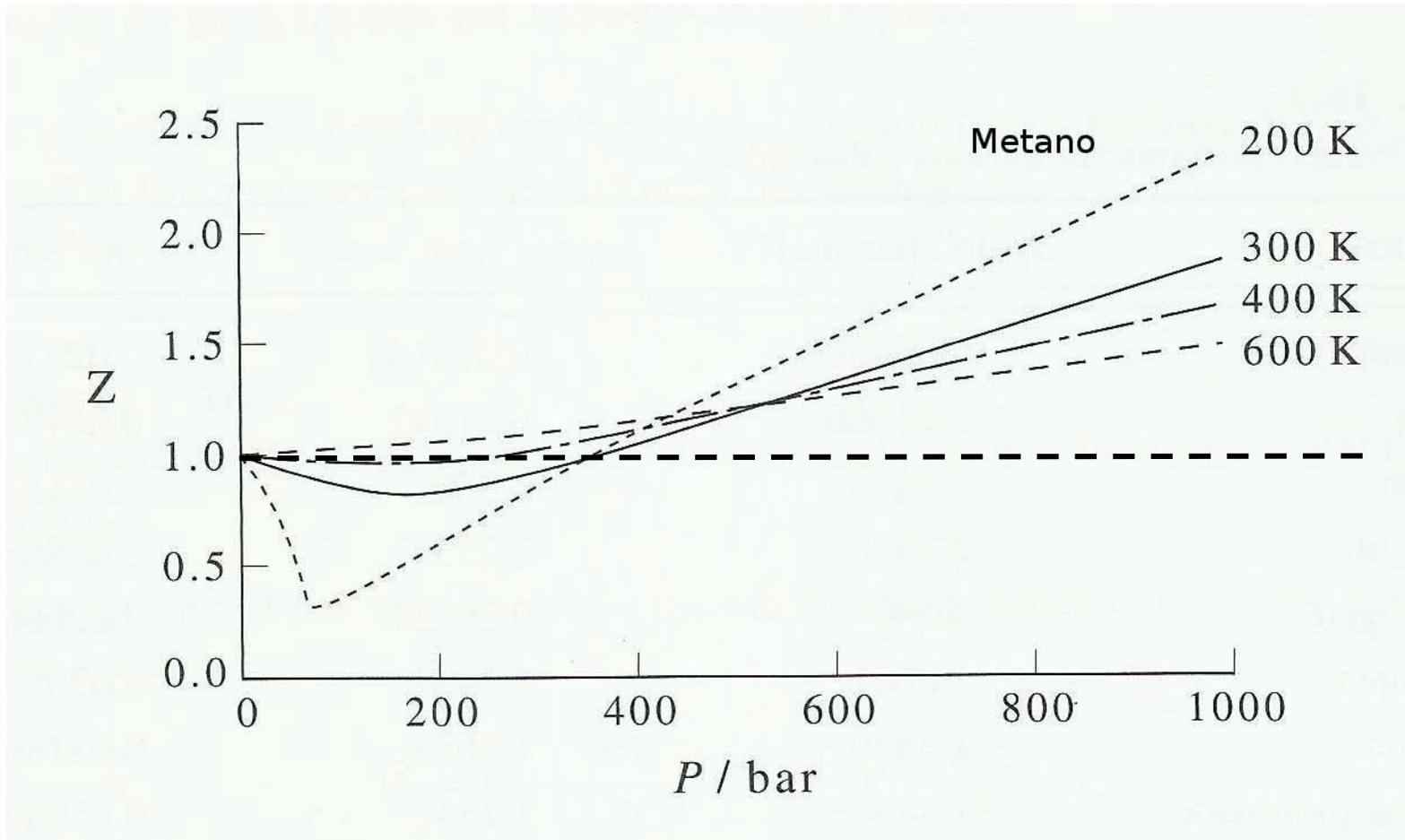


$Z > 1$ (repulsão), $\bar{V} > \bar{V}^\circ$

$Z \approx 1$ para $P \rightarrow 0$ (semelhante a gás ideal)

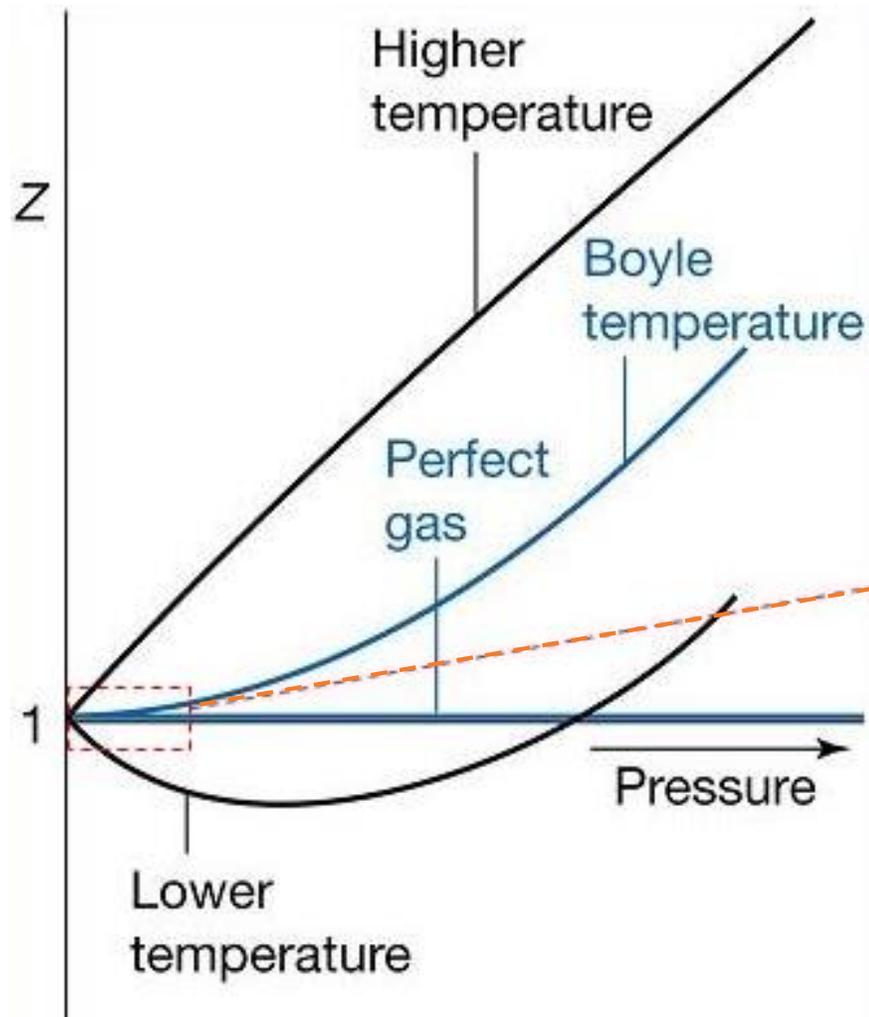
$Z < 1$ (atração), $\bar{V} < \bar{V}^\circ$

Gás real Fator de compressibilidade: qual o efeito da temperatura?



Quando a energia da atração molecular for muito menor que kT (k é a constante de Boltzmann e T a temperatura), as moléculas se movem tão rapidamente que a repulsão é o fator preponderante

Gás real Temperatura de Boyle (T_B)



Gás	T_B (K)
H ₂	110
O ₂	405
CO ₂	713

$$T_B \rightarrow B = 0$$

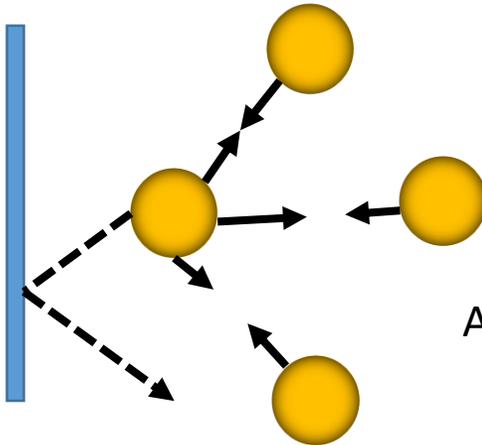
temperatura em que as propriedades do gás real coincidem com as do gás ideal em baixas pressões, ou seja, fatores referentes às forças atrativas são compensados pelos fatores referentes às forças repulsivas

Gases reais: Equação de van der Waals

$$\overbrace{\left(P_{obs} + \frac{an^2}{V^2} \right)}^{P \text{ corrigida}} \overbrace{(V - nb)}^{V \text{ corrigido}} = nRT$$

Correção devido às interações intermoleculares

Correção devido ao volume



A pressão de um gás real (P_{obs}) será menor, quanto maior for a atração intermolecular

Constantes de van der Waals:

“a” exprime a força com que moléculas de um dado gás se atraem mutuamente

“b” se relaciona diretamente com o tamanho da molécula

Equação de van der Waals para descrever o comportamento real dos gases

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

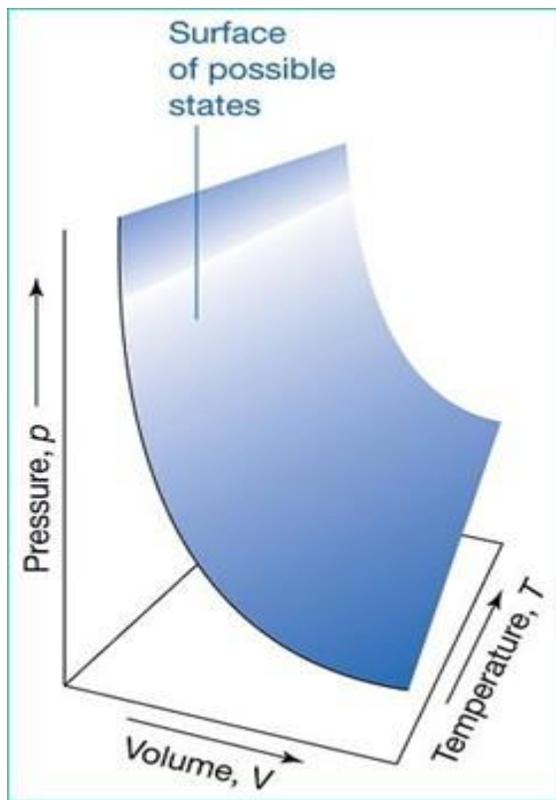
Ver dedução na pag. 15 do livro D. Ball

Átomos de hélio apresentam a menor atração

Sustancia	a (litros ² .atm.mol ⁻¹)	b (litro.mol ⁻¹)
He	<u>0.03412</u>	0.02370
Ne	0.21070	0.01709
H ₂	0.24440	0.02661
O ₂	1.36000	0.03183
N ₂	1.39000	0.03913
Cl ₂	6.49300	0.05622
CO	1.48500	0.03985
NO	1.34000	0.02789
CO ₂	3.59200	0.04267
H ₂ O	5.46400	0.03049
NH ₃	4.17000	0.03707
CH ₄	2.25300	0.04278
C ₂ H ₂	4.39000	0.05136
C ₂ H ₄	4.47100	0.05714
C ₂ H ₆	5.48900	0.06380
CH ₃ OH	<u>9.52300</u>	<u>0.06702</u>

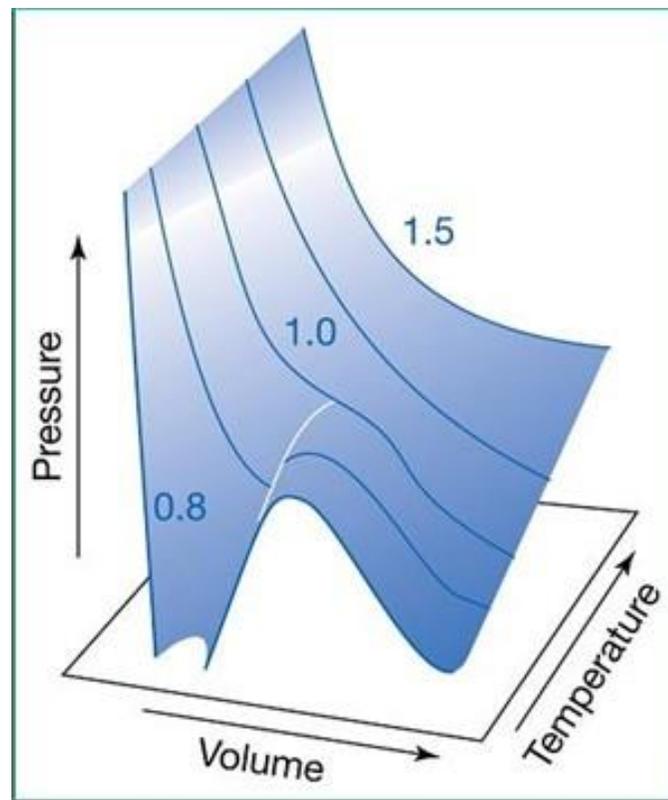
Moléculas de metanol apresentam a maior atração (ligações de H) e o maior volume

Gases ideais



Gases reais

Ondulações de van der Waals



T alta ~ gás ideal

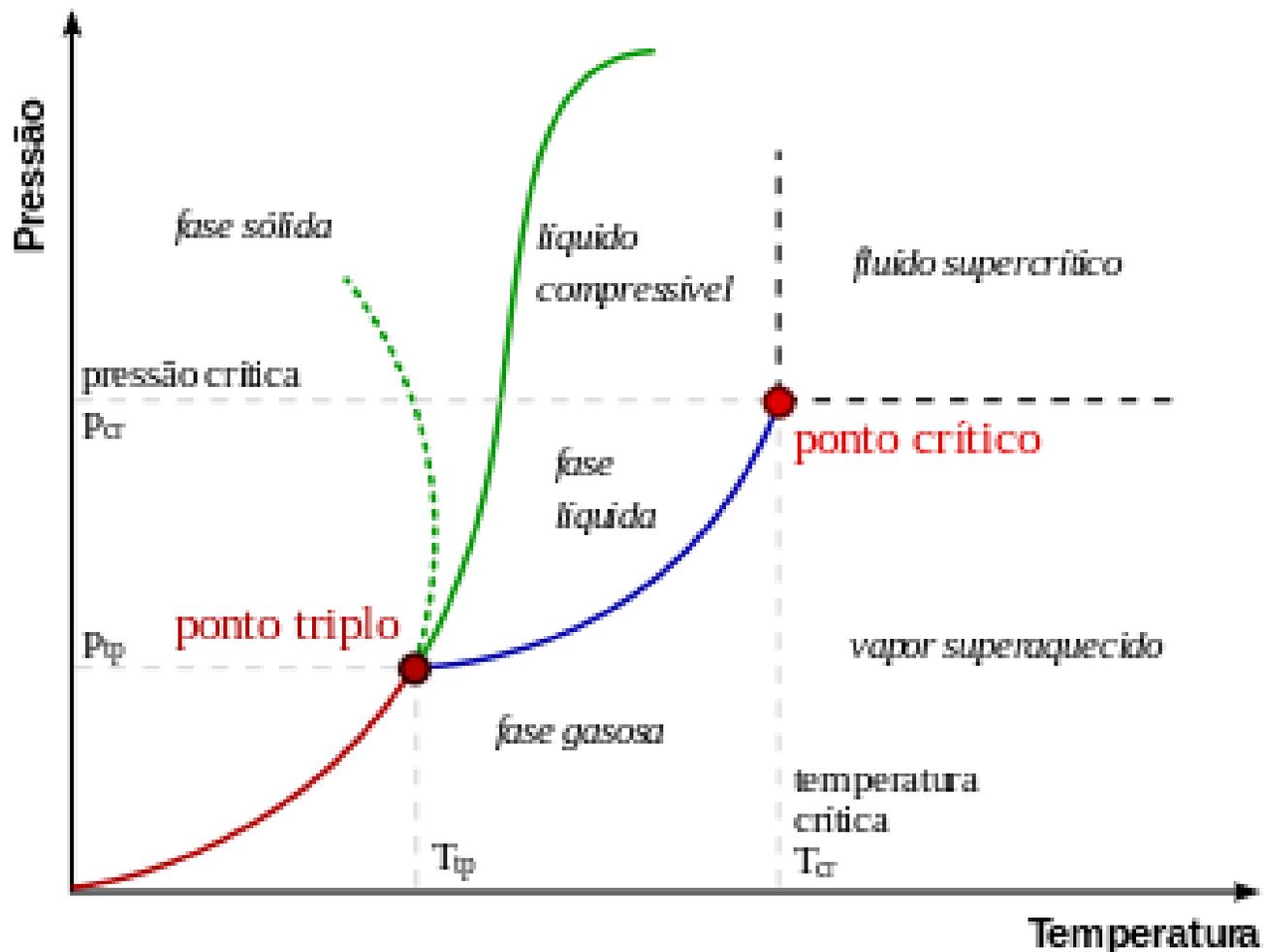
T baixa ~ liquefação do gás

Substância pura

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

T abaixo da qual as isothermas são sigmoidais = Temperatura crítica (T_C)

T_C é característica de cada gás e acima dela é impossível liquefazer um gás por compressão. No ponto crítico T_C , p_C e V_C , não há distinção entre fases líquido e vapor.



Propriedades dos gases

Coeficiente de expansão isobárica (α):

variação de V à medida que T varia, a p constante

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{Unidade K}^{-1}$$

Termômetros:

$$\text{Hg} \rightarrow \alpha = 1,81 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Etanol} \rightarrow \alpha = 11,2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (\text{limitação p.e. } 78,34 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Digite a equação aqui.

$$\alpha = \frac{R}{pV} \quad \left. \vphantom{\alpha} \right\} \text{Gás ideal}$$

Compressibilidade isotérmica (κ):

variação de V à medida que p varia, a T constante

$$\kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{Unidade atm}^{-1}$$

$$\kappa = \frac{RT}{p^2V} \quad \left. \vphantom{\kappa} \right\} \text{Gás ideal}$$

A diferencial total seria:

$$dV = \alpha_p V dT - \kappa_T V dp$$